



TITLE:

Synthesis and Characterization of Titanium
Perovskite Oxyhydrides Prepared by
Topochemical Hydride Reduction(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Sakaguchi, Tatsunori

CITATION:

Sakaguchi, Tatsunori. Synthesis and Characterization of Titanium Perovskite Oxyhydrides Prepared by Topochemical Hydride Reduction. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19735>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2017-03-23に公開; 許諾条件により要旨は2016-06-23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	坂口辰徳
論文題目	Synthesis and Characterization of Titanium Perovskite Oxyhydrides Prepared by Topochemical Hydride Reduction（水素化物を用いたトポケミカル還元反応によるチタン系ペロブスカイト型酸水素化物の合成と評価）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>近年固体化学の分野では、同一物質中に酸化物イオンとは異なるアニオンを混合させた、混合アニオン化合物と呼ばれる物質群が注目を集めている。酸化物イオンとは異なる電気陰性度や分極率を持つ別種のアニオン（窒化物イオン（N^{3-}）、フッ化物イオン（F^-）等）を混合させることにより、酸化物には見られない新たな機能性の発現が期待できる。混合アニオン化合物の例として、優れた光触媒特性を示す $LaTiO_2N$ や誘電特性を示す $SrTaO_2N$、高い耐熱性を有する蛍光体であるサイアロン等がある。</p> <p>混合アニオン化合物の中でも酸化物イオンとヒドリドイオン（H^-）が共存する酸水素化物は、合成の困難さからこれまでほとんど報告例が無く、$LaHO$、$Ba_{21}Ge_2O_5H_{24}$、Ba_3AlO_4H、$12CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot H^-$等が知られるのみであった。これらは電子供与性の高い金属イオンを含んでおり、それによりヒドリドイオンが安定化されていると考えられる。還元作用の強いヒドリドイオンの存在下では通常であれば遷移金属イオンは容易に還元されてしまうため、遷移金属イオンを含んだ酸水素化物の合成は困難とされてきた。しかしコバルトを含む酸水素化物である $LaSrCoO_3H_{0.7}$ や $Sr_3Co_2O_{4.33}H_{0.84}$ が CaH_2 を用いたトポケミカル還元反応により合成され、遷移金属イオンの存在下でも安定な酸水素化物が得られること、及び様々な興味深い特性を示すことが明らかになった。このような金属水素化物を用いたトポケミカル還元反応では、従来の高温固相反応では得られない機能性酸化物系材料の創製が期待できる。</p> <p>本論文は、この金属水素化物を用いたトポケミカル還元反応により種々のペロブスカイト型チタン酸化物から酸水素化物が得られることを見出し、その合成、構造解析、物性測定に関する結果をまとめたものであり、得られた成果を以下の四章に分けて報告している。</p> <p>第1章ではコバルト系の酸水素化物以外では初めての遷移金属酸水素化物である $BaTiO_{3-x}H_x$ の合成と物性について報告している。反応前駆体として $BaTiO_3$（~ 170 nm）を用いて、CaH_2 によるトポケミカル還元反応を施すことにより大気安定な酸水素化物 $BaTiO_{3-x}H_x$ を得ることに成功した。反応条件（反応時間・反応温度）の選択により $BaTiO_{3-x}H_x$ 中の水素量は 0 から 0.6 の間で調節可能であり、絶縁体であるコバルト系の酸水素化物とは異なり、$BaTiO_{3-x}H_x$ は電子伝導性を有し、それを水素量によって制御可能であることを明らかにした。更に重水素ガス存在下に $BaTiO_{3-x}H_x$ を置くことで $BaTiO_{3-x}H_x$ 中のヒドリドイオンが 400 度付近で重水素と置換されることを確認し、$BaTiO_{3-x}H_x$ がヒドリド交換・拡散能を示すことを明らかにした。</p> <p>第2章では一連の酸水素化物 $ATiO_{3-x}H_x$（$A = Ca, Sr, Ba$）の合成と物性に関して報告している。$ATiO_3$（$A = Ca, Sr, Ba$）（$20 \sim 30$ μm）を反応前駆体として用いて、CaH_2 によるトポケミカル還元反応を施すことにより一連の大気安定な酸水素化物 $ATiO_{3-x}H_x$ を得た。酸水素化物中の水素量を粉末中性子リートベルト解析、熱重量分析から見積もったところ、0.1 から 0.3 の範囲であった。この水素量は第1章の $BaTiO_{3-x}H_x$ における水素量と比較して少なく、酸水素化物中の水素量が前駆体の粒子径の大きさに依存する可能性が示</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	坂口辰徳
<p>唆された。$\text{ATiO}_{3-x}\text{H}_x$ 中のヒドリドイオンの拡散能を明らかにするために、不活性ガス雰囲気下での $\text{ATiO}_{3-x}\text{H}_x$ の水素ガス放出挙動を調べたところ、その放出温度は A サイトに別種のイオンを固溶させることで低下する傾向が見られたことから、A サイトのランダムネス効果によってヒドリドイオンの活性が変化する可能性が示唆された。</p> <p>第 3 章では第 2 章に関連して、一連のチタン系酸水素化物 $\text{ATiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の合成とヒドリドイオンの放出挙動に関して報告している。本章では第 2 章とは異なり、粒子径の小さな ATiO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) (20 ~ 50 nm) を反応前駆体として用いた。同じ反応条件で合成した酸水素化物中の水素量は第 2 章で得られたサンプルと比較して総じて多い傾向にあり、前駆体の粒子径を小さくすることで水素量は増える傾向にあることが確認された。粒子径の最も小さな ATiO_3 を用いたにもかかわらず、その水素量はこれまでの最大量である 0.6 まで到達しなかったことから、酸水素化物の水素量が前駆体の粒子径だけでなく、その表面状態や凝集状態の違いにも影響する可能性が示唆された。更に酸水素化物の水素ガス放出挙動を調べた結果、粒子径を小さくすることで放出温度は低下する傾向にあること、更には酸水素化物中の水素量が多くなるほど放出温度も低下する傾向にあることが確認された。これはヒドリドイオンの活性が A サイトだけでなく、粒子径や水素量にも依存することを示唆する結果である。</p> <p>第 4 章では A サイト欠損型チタン酸化物 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$ に対して LiH を用いたトポケミカル還元反応を行うことにより、酸水素化物 $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{Ti}(\text{O},\text{H})_y$ ($0.1 \leq y \leq 0.2$) が得られることを報告している。一方で $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$ に対して CaH_2 処理を行った場合には酸水素化物は得られなかった。La 置換前の SrTiO_3 については LiH、CaH_2 どちらとも反応したことからこのように少量の La 置換により水素化物との反応性が劇的に変化したことは興味深い結果である。二種類の金属水素化物に対する $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$ の反応性の違いを熱力学的、速度論的観点から考察した。この結果は反応前駆体である酸化物と金属水素化物との反応性、及び酸水素化物が生成するメカニズムを理解する上で重要な知見であると考えられる。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、水素化物を還元剤として用いたトポケミカル反応によってチタン系ペロブスカイト型酸水素化物を合成し、同物質中のヒドリドに由来する新規特性を明らかにしたものである。論文は序論および4章から構成されており、得られた結果の概要は以下の通りである。

第1章では、ペロブスカイト酸化物 BaTiO_3 に対し、 CaH_2 を用いたトポケミカル還元反応を施すことにより、酸素サイトの最大 20% がヒドリドに置換された酸水素化物 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$) を合成することに成功した。遷移金属を含む酸水素化物の合成は Co 系に次いで二例目である。また、同物質中のヒドリドは、約 400 度にて気相中の水素種と交換反応を起こすことを示した。これはヒドリドが高い活性により低温で拡散することを意味する重要な結果である。

第2章では、高温固相反応で合成した固溶系 $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$ に対し、同様の手法を用いることにより、全組成範囲で酸水素化物を得ることに成功した。これにより、チタン系酸水素化物が幅広い物質群として安定に存在することを示した。また、アルカリ土類金属サイト (A サイト) 固溶によるランダムネス効果がヒドリドの拡散温度に大きな影響を与えることを見出した。

第3章では、クエン酸法により合成したナノサイズ粒径の固溶系について同様の実験を行うことで、粒子サイズがヒドリド置換量やヒドリド拡散温度に与える影響を明確にした。

第4章では、La 置換体 ($\text{Sr}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$) に対して CaH_2 を還元剤に用いた場合、僅か数% の La 置換により O/H 交換が完全に抑制されるのに対し、 LiH を用いた場合には O/H 交換が進むことから、その要因を熱力学的安定性と速度論的要因の観点から明らかにした。

以上のように本論文は、チタン系ペロブスカイト型酸水素化物の合成と興味深い特性に関して明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 2016 年 6 月 23 日以降